

官 庁 出 願  
特 許 願 (特許法第38条ただし書  
の規定による特許出願)

昭和49年12月25日

特許庁長官 齋藤 英雄 殿

1. 発明の名称 新規なグラフト重合体の製法  
特許請求の範囲に記載された発明の要旨

2. 発明者

住 所 神奈川県座間市栗原4-4-7番地の32  
氏 名 伊 藤 昭 二 (ほか3名)

3. 特許出願人

住 所 〒100 東京都千代田区麹町1丁目3番1号  
氏 名 (114) 工業技術院長 松 本 敬 信

4. 指定代理人 〒221

住 所 神奈川県横浜市神奈川区沢渡4番地  
氏 名 (0034)工業技術院繊維高分子材料研究所  
鈴木 三

5. 添付書類の目録

明 細 書 1 通 方式 書  
図 面 1 通 密 査  
願書副本 1 通  
出願審査請求書 1 通

50 003419

明 細 書

1. 発明の名称 新規なグラフト重合体の製法

2. 特許請求の範囲

(1) オレフィンまたはハロゲン化オレフィンの重合体または共重合体に、N, N-ジ置換アクリルアミドの存在下、電離性放射線を照射し、所望に応じその生成物を加水分解することとを特徴とする反応性グラフト重合体の製法。

(2) オレフィンまたはハロゲン化オレフィンの重合体または共重合体に電離性放射線を照射したのち、これをN, N-ジ置換アクリルアミドと接触させ、所望に応じその生成物を加水分解することとを特徴とする反応性グラフト重合体の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリオレフィン、ポリハロゲン化オレフィンなどの炭化水素系重合体を基幹重合体とするグラフト重合体の製法、さらに詳しくいえば炭化水素系重合体に対してN, N-ジ置換アクリルアミドをグラフト結合し、所望に応じ

(1)

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-74083

④公開日 昭51. (1976) 6.26

②特願昭 40-241P

②出願日 昭49. (1974) 12.25

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号

7342 45  
7188 45  
677P 45  
677P 45

⑤日本分類

26(1)E1P  
26(1)E11  
26(1)E12  
26(1)A23  
26(1)F117  
26(1)K112

⑤ Int.Cl?

C08F255/00  
C08F259/00  
C08F 255/44  
B05D 1/00  
(C08F255/00  
C08F220/60)  
(C08F255/00  
C08F220/60)

それを加水分解して反応性グラフト重合体を製造する方法に関するものである。

現在、ポリオレフィン、ポリハロゲン化オレフィンのような炭化水素系重合体は汎用プラスチックとして多量かついろいろな目的に使用されているが、これらは反応性官能基を有しないため染色性、吸湿性、接着性、帯電防止性、他の化合物との反応性などが低いという欠点を有している。

本発明者らは、このような炭化水素系重合体のもつ欠点を改善するために、これに反応性官能基を導入すべく種々研究を重ねた結果、電離性放射線の同時照射法または前照射法により、炭化水素系重合体にN, N-ジ置換アクリルアミドをグラフト重合しうることを、およびこのようにして得られたグラフト重合体のN, N-ジ置換アミド基を通常のアミド類の加水分解法により加水分解して容易にカルボキシル基に変換しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至つた。このようにして得られるグ

(2)

ラフト重合体は例へば  $N, N$ -ジ置換アミド基またはカルボキシル基をもち、染色性、吸湿性、接着性、帯電防止性あるいは他の化合物との反応性が良好であり、多くの用途を有する有用な物質である。

すなわち、本発明に従えばオレフィンまたはハロゲン化オレフィンの重合体または共重合体に、 $N, N$ -ジ置換アクリルアミドの存在下電離性放射線を照射するか、あるいはオレフィンまたはハロゲン化オレフィンの重合体または共重合体にあらかじめ電離性放射線を照射したのち、 $N, N$ -ジ置換アクリルアミドと接触させ、所望に応じこの生成物を加水分解することにより、反応性グラフト重合体を製造することができる。

本発明において用いられる基幹重合体は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンのようなポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、テフロンのようなポリハロゲン化オレフィンである。これらの重合体は、粉末

(3)

ト重合反応に供するにあつては通常、 $N, N$ -ジ置換アクリルアミドを溶媒に溶解し、溶液として用いられるが、液状のものはそのまま用いることができる。

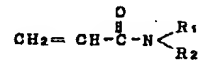
溶媒としては $N, N$ -ジ置換アクリルアミドは溶解するが基幹重合体である炭化水素系重合体および生成物であるグラフト重合体は膨潤するが溶解はしないかあるいは膨潤も溶解もしない溶媒が用いられ、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、ジエチルアミン、ピリジンなどのアミン、四塩化炭素、ジクロルエタンなどの有機ハロゲン化合物、ジメチルホルムアミド、二硫化炭素、水あるいはこれらの混合物が適当である。

これらの溶媒とノルマルヘキサンあるいはシクロヘキサンなどの脂肪族、脂環族炭化水素との混合物も用いることができる。

(5)

状、繊維状、フィルム状あるいはその他任意の形状で用いられる。

本発明におけるグラフト成分として用いられる $N, N$ -ジ置換アクリルアミドは、一般式



(式中の $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ はそれぞれ炭素数1ないし4のアルキル基またはヒドロキシルアルキル基であるか、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ とが連結して $\text{N}$ と共に環を形成するものである)

で表わされる化合物である。このような化合物の例としては、 $N, N$ -ジメチルアクリルアミド、 $N$ -メチル- $N$ -エチルアクリルアミド、 $N, N$ -ジエチルアクリルアミド、 $N$ -メチル- $N$ -ヒドロキシエチルアクリルアミド、 $N, N$ -ジ-(2-ヒドロキシエチル)-アクリルアミド、 $N$ -アクリロイルピロリジン、 $N$ -アクリロイルモルホリンなどをあげることができる。

この $N, N$ -ジ置換アクリルアミドをグラフ

(4)

これらの中でも炭化水素系重合体を膨潤するものが特に好ましい。

$N, N$ -ジ置換アクリルアミドの濃度には特に制限はないが、通常、同時照射法の場合は10〜60重量%の範囲が用いられ、前照射法の場合には特に制限はない。

本発明の実施に当つては、まず炭化水素系重合体を $N, N$ -ジ置換アクリルアミドを含む溶液中に浸せしめ、それに電離性放射線を照射して炭化水素重合体に $N, N$ -ジ置換アクリルアミドをグラフトさせるか、あるいは炭化水素系重合体に空気中、真空中または窒素気流中で電離性放射線を照射し重合体ペルオキシド(空気中照射の場合)または捕捉ラジカル(真空中または窒素気流中の場合)を生成せしめ、しかる後に該炭化水素系重合体を $N, N$ -ジ置換アクリルアミドを含む溶液に浸せしめ、炭化水素重合体に $N, N$ -ジ置換アクリルアミドをグラフトさせる。電離性放射線としては $\gamma$ 線、 $X$ 線、電子線、 $\alpha$ 線およびこれらの混合放射線など種々の電離性放

(6)

射線を用いることができる。

使用する放射線の強度すなわち線量率は  $10^3 \sim 10^{11}$  ラッド毎時が望ましい。必要な照射全線量は同時照射法では  $10^3$  ラッド以上、前照射法では  $10^4 \sim 10^{11}$  ラッドが適当である。放射線照射の際の温度は特に制限する必要はないが、同時照射法では室温ないしそれ以上、前照射法では室温ないしそれ以下が適当である。空气中で放射線照射する場合は温度を特に制限する必要はない。

同時照射法では反応の際に一部 N,N-ジ置換アクリルアミドの単独重合体も副生するが前照射法では N,N-ジ置換アクリルアミドの単独重合体の生成を抑制してグラフト効率を高めることができる。電離性放射線の前照射を空气中で行なつた場合はグラフト重合反応は  $50^\circ\text{C}$  以上の温度が望ましい。またグラフト重合体のグラフト率は炭化水素系重合体の改質という点からは少なくとも 0.1 重量% となるようにするのが望ましい。

(7)

より 100% 加水分解が進行する。加水分解反応は主として不均一系で行なわれるため基質と触媒の親和性を高めるためおよび脱離したアミンを溶解できるようにアルコール、ケトンなどの親水性有機溶媒と水との混和物で行なうのが好ましい。

この加水分解処理に際し、加水分解率は任意に変更することができる。

本発明によれば炭化水素系重合体に N,N-ジ置換アクリルアミドをグラフトした新規なグラフト重合体を容易に得ることができ、またその加水分解物、すなわちアクリル酸またはアクリル酸-N,N-ジ置換アクリルアミドの側鎖を有するグラフト重合体も容易に得ることができる。

これらのグラフト重合体は炭化水素系重合体のすぐれた機械的性質を備えるとともに、好適な官能基を有するので炭化水素系重合体の欠点である吸湿性、染色性、接着性あるいは他の化合物との反応性などが改善ないし新たに発現されるので種々の用途に供せられるが、特にグラ

(9)

このようにして、N,N-ジ置換アクリルアミド重合体をグラフトさせると、これまで水に対してほとんど親和性を示さない重合体を著しく吸湿性にすることができる。たとえば、ポリプロピレンはほとんど吸水しないが、これにジメチルアクリルアミドをグラフトさせていくと急激に吸湿性を増し、特にグラフト率 150% 以上においてこの傾向が著しい。添付図面は、ポリプロピレンにジメチルアクリルアミドをグラフトさせたときのジメチルアクリルアミド含有率と吸水率との関係を示すグラフであるが、これから明らかなように前記含有率 75 重量% 以上すなわちグラフト率 150% 以上になると、吸水率は 100% 以上になる。

さらにこのグラフト重合体は必要に応じ加水分解処理し側鎖の N,N-ジ置換アミド基をカルボキシル基に加水分解する。この加水分解処理は通常実施されているエステル類の加水分解法が適用されるが、この加水分解は酸溶液 (3% 塩酸) 中で  $100^\circ\text{C}$  240 時間加熱することによ

(8)

フト率の高いもの、たとえば 150% 以上のものは、人工生体膜、透析膜として好適である。

以下、具体的な実施例によりさらに本発明を詳細に説明する。

#### 実施例 1

(a) 硬質ガラス製試料管に厚さ 25  $\mu$  のポリプロピレンフィルム 1.5 重量部、N,N-ジメチルアクリルアミドの 10 重量% ベンゼン溶液 200 重量部を入れ減圧脱気後密封したもの、をコバルト 60 線源 (線量率  $0.8 \times 10^4$  ラッド毎時) から 20 cm の距離に置き室温で 8 時間照射した。得られたグラフトポリプロピレンはベンゼンで洗つた後アセトンで洗いさらに水洗し真空乾燥した。(a 重合体)

(b) ポリプロピレンフィルムの代りにポリエチレンフィルム (25  $\mu$ ) を使用する以外は、と同様に行なつた。(b 重合体)

(c) N,N-ジメチルアクリルアミドの代りに N,N-ジエチルアクリルアミドを使用する以外は、と同様に行なつた。

00

(d) N,N-ジメチルアクリルアミドの代りにアクリロイルモルホリンを使用する以外は。と同様に行なつた。

(e) ベンゼンの代りにテトラヒドロフランを使用する以外は。と同様に行なつた。

このようにして得られたグラフト重合体のN,N-ジ置換アクリルアミド含有率および湿度25℃、相対湿度65%における吸湿率を次表に示す。

試料	グラフト成分	含有率 (wt%)	吸湿率 (%)
a	N,N-ジメチルアクリルアミド	45.8	12.0
b	N,N-ジメチルアクリルアミド	46.0	12.2
c	N,N-ジエチルアクリルアミド	25.4	6.4
d	アクリロイルモルホリン	7.8	2.0
e	N,N-ジメチルアクリルアミド	10.7	2.5

なお、同時に測定したグラフト処理前のポリプロピレンの吸湿率は0.1%以下であつた。

本発明における吸湿率は次の測定法による。

01

得られたグラフト重合体のN,N-ジメチルアクリルアミド含有率は43.0重量%であつた。

#### 実施例3

硬質ガラス製の試料管に厚さ25μのポリプロピレンフィルム1.5重量部を入れ3.0×10<sup>-3</sup> mmHg程度の減圧下に溶封し、コバルト60線源から20mmの距離に置き室温で326時間照射後減圧下にN,N-ジメチルアクリルアミドの50重量%ベンゼン溶液200重量部を加え、40℃で1時間反応させた。以下実施例2の場合と同じ操作を行なつた。

得られたグラフト重合体のN,N-ジメチルアクリルアミド含有率は51重量%であつた。

#### 実施例4

実施例1と同様にして厚さ30μのテフロンフィルム1.5重量部にN,N-ジメチルアクリルアミド50重量部を接触させ、30℃においてコバルト60からのγ線で5時間照射した。全照射量は9.2メガラッドであつた。このようにして得たフィルムを実施例1と同様に処理し、

03

試料を室温で3 mmHgの減圧下に乾燥し、秤量する。

(乾燥重量) 25℃で塩化カルシウム29.64%水溶液で調湿したデシケーター中で24時間放置後再び秤量する。

(湿潤重量)

$$\text{吸湿率} = \frac{\text{湿潤重量} - \text{乾燥重量}}{\text{乾燥重量}} \times 100 \quad (\%)$$

#### 実施例2

硬質ガラス製試料管に厚さ25μのポリプロピレンフィルム1.5重量部を入れ開封のまま、コバルト60線源(線量率0.8×10<sup>4</sup>ラッド毎時)から20mmの距離に置き室温で190時間照射した。照射後速やかにN,N-ジメチルアクリルアミドの50重量%ベンゼン溶液200重量部を加え、減圧下に溶封し80℃の恒温槽に入れ19時間反応させた。冷却下に開封し取り出したポリプロピレンはベンゼン、アセトン、水で順次洗浄し真空乾燥した。

02

測定したところN,N-ジメチルアクリルアミド含有率は13.7重量%であつた。

#### 実施例5

実施例3と同様にして、厚さ30μのテフロンフィルム1.5重量部を圧力1.0×10<sup>-3</sup> mmHgにおいてコバルト60線源により265時間前照射処理したのち、N,N-ジメチルアクリルアミド100重量部と接触させ30℃において1時間反応させた。このようにして得たフィルムのN,N-ジメチルアクリルアミド含有率は22.7重量%であつた。

#### 実施例6

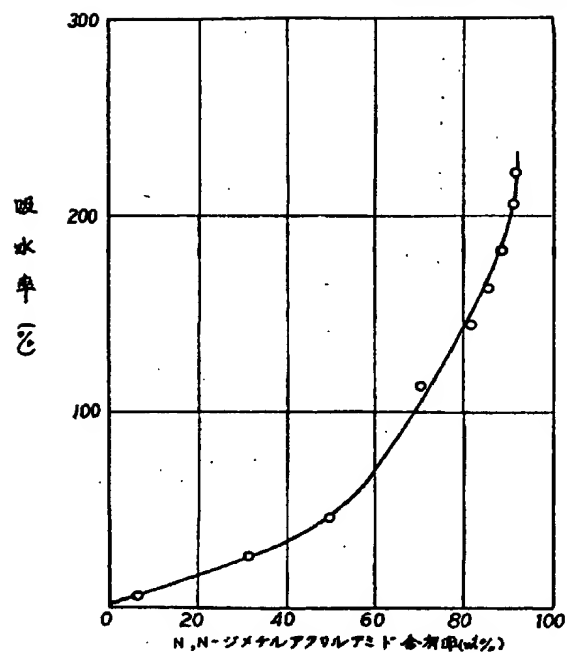
実施例1の(a)で得たグラフト重合体10重量部を冷却器をつけた反応器に入れ、ジオキサン3%塩酸溶液100重量部に浸し、105℃で240時間加水分解した。得られた重合体はグラフトしているN,N-ジメチルアクリルアミドの-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 側鎖の100モル%がカルボキシ基に加水分解されていた。

#### 4. 図面の簡単な説明

04

図面はポリプロピレングラフト重合体についてのN,N-ジメチルアクリルアミド含有率と吸水率との関係を示すグラフである。

指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所長  
鈴木 三 男



05

#### 6 前記以外の発明者

静岡県富士市今泉2126番地

水谷 友 二

神奈川県相模原市文京2丁目4番30号

大西 俊 次

神奈川県藤沢市藤沢1095番地

志 村 幸 雄